

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА»

Задача 1. Почему термодинамические параметры называют параметрами состояния? Можно ли с этой точки зрения объяснить, почему на основании закона Гесса можно рассчитывать изменения не только энтальпии, но также и энтропии, энергии Гиббса?

Ответ. Изменение величин термодинамических параметров, характеризующих систему, не зависит от путей перехода системы из одного состояния в другое, поэтому термодинамические параметры называют параметрами состояния. К ним относятся H , S , G , F и др. Так как закон Гесса справедлив для параметров состояния, то следствия закона Гесса используют для расчета ΔH , ΔS , ΔG и других функций состояния.

Задача 2. Используя формулировку I закона термодинамики, объясните, существует ли вечный двигатель I рода, который мог бы производить больше энергии, чем потреблять в процессе своей работы?

Ответ. Согласно I закону термодинамики энергия изолированной системы не может возрастать в результате протекающих в ней процессов. Следовательно, нельзя сконструировать устройство для получения энергии из ничего, т. е. вечный двигатель невозможен. Российская Академия наук в XVIII веке прекратила рассматривать все заявки, претендующие на изобретение вечного двигателя.

Задача 3. Согласно II закону термодинамики в изолированных системах все самопроизвольно протекающие процессы идут с увеличением энтропии. Протекание же самого масштабного на нашей планете процесса фотосинтеза согласно уравнению реакции $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ сопровождается уменьшением энтропии, так как из большого числа низкомолекулярных веществ образуется более упорядоченная молекула глюкозы. Не противоречит ли процесс фотосинтеза II закону термодинамики вследствие того, что система переходит из состояния менее упорядоченного в более упорядоченное?

Ответ. Нет, не противоречит, так как планета Земля является открытой, а не изолированной системой и еженедельно получает от Солнца энергию, более чем в два раза превышающую все известные запасы энергии на Земле. Величина энтропии Солнца в результате происходящих на ней процессов (например, взрывов) существенно возрастает, в результате чего энтропия изолированной системы «Солнце – Земля – окружающая среда» увеличивается, что полностью согласуется со II законом термодинамики.

Задача 4. Вычислите $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r G^0$ при стандартных условиях для реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 1.5 \text{C}_{(\text{тв})} \rightarrow 2 \text{Fe}_{(\text{тв})} + 1.5 \text{CO}_{2(\text{г})}$.

Решение. Для вычисления $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ воспользуемся первым следствием закона Гесса и значениями $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f S^0$ для компонентов из приложения 1:

$\Delta_r H^0 = (2 \cdot 0 + 1.5 \cdot (-395.4)) - (-822 + 1.5 \cdot 0) = -593.1 + 822 = 228.90 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r H^0 > 0$, следовательно, реакция **эндотермическая**, т.е. протекает с поглощением тепла.

$$\Delta_r S^0 = (2 \cdot 27.2 + 1.5 \cdot 213.8) - (87.4 + 1.5 \cdot 5.9) = 278.85 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Рассчитаем $\Delta_r G^0$ по уравнению $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ при 298 K:

$$\Delta_r G^0 = 228\,900 - 298 \cdot 278.85 = 228\,900 - 83\,097.3 = 145.80 \text{ кДж/моль}.$$

Будет ли реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях? Поскольку при 298 K величина $\Delta_r G^0$ имеет положительное значение, то реакция не должна протекать самопроизвольно при этой температуре.

При какой температуре становится возможным самопроизвольное протекание этой реакции, если предположить, что $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ не зависят от температуры? Реакция может протекать самопроизвольно при условии, что $\Delta_r G^0 < 0$, т.е. $\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 < 0$. Последнее неравенство можно преобразовать к виду:

$$\Delta_r H^0 < T \Delta_r S^0, \text{ или } T > \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}.$$

В рассматриваемом случае температура, начиная с которой становится возможным самопроизвольное протекание реакции, определяется неравенством

$$T > \frac{228900}{278.85},$$

т.е. при $T > 820,87 \text{ K}$. Таким образом, реакция будет протекать самопроизвольно при температурах выше 820,87 K.

Задача 5. Не производя вычислений, установите знак ΔS^0 следующих процессов:

- а) $2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$
 б) $\text{CO}_{2(\text{к})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$
 в) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$
 г) $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$
 д) $2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})}$

Решение. В реакции (а) 2 моля вещества в газообразном состоянии образуют 4 моля газов, следовательно, $\Delta S^0 > 0$. В реакции (б) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 1 моль газообразного вещества, следовательно, также $\Delta S^0 > 0$. В реакции (в) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S^0 < 0$. В реакции (г) из 5 молей газообразных веществ образуются 4 моля, причем 2 моля вещества в жидком состоянии, следовательно, $\Delta S^0 < 0$, так как $\Delta S^0_{(\text{ж})} < \Delta S^0_{(\text{г})}$. В реакции (д) увеличивается общее число молей газообразных веществ, из 5 молей газа образуется 6 молей газообразных веществ, поэтому $\Delta S^0 > 0$.

Задача 6. Не прибегая к расчетам, определите знаки $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r G^0$ для реакции:



протекающей при температуре 298 К в прямом направлении. Как будет изменяться значение $\Delta_r G^0$ с ростом температуры?

Решение. Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для нее $\Delta_r G^0 < 0$. В результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причем расходуется газ CO_2 , а образуется кристаллическое вещество BaCO_3 ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т. е. для рассматриваемой реакции $\Delta_r S^0 < 0$. Таким образом, в уравнении $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ величина $\Delta_r G^0$ – отрицательная, а $(-T\Delta_r S^0)$ – положительная. Это возможно только в том случае, если $\Delta_r H^0 < 0$. С ростом температуры положительное значение $(-T\Delta_r S^0)$ в уравнении возрастает, так что величина $\Delta_r G^0$ будет становиться менее отрицательной.